

51

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

Int. Cl.:

C 03 c, 21/00

C 03 c, 3/08

DEUTSCHES



PATENTAMT

52

Deutsche Kl.:

32 b, 21/00

32 b, 3/08

10

11

Offenlegungsschrift 2 239 307

21

Aktenzeichen: P 22 39 307.3

22

Anmeldetag: 10. August 1972

43

Offenlegungstag: 21. Februar 1974

Ausstellungspriorität: —

30

Unionspriorität

32

Datum: —

33

Land: —

31

Aktenzeichen: —

54

Bezeichnung:

Verfahren zur Verstärkung von festen Glasgegenständen und nach dem Verfahren hergestellte Gegenstände

61

Zusatz zu: —

62

Ausscheidung aus: —

71

Anmelder:

Owens-Illinois Inc., Toledo, Ohio (V.St.A.)

Vertreter gem. § 16 PatG:

Hauck, H.W., Dipl.-Ing. Dipl.-Wirtsch.-Ing.; Schmitz, W., Dipl.-Phys.; Graalfs, E., Dipl.-Ing.; Wehnert, W., Dipl.-Ing.; Pat.-Anwälte, 2000 Hamburg und 8000 München

72

Als Erfinder benannt:

Graham, Paul Whitener Link, Toledo, Ohio (V. St. A.)

DT 2239 307

PATENTANWÄLTE
DR. ING. H. NEGENDANK · DIPL.-ING. H. HAUCK · DIPL.-PHYS. W. SCHMITZ
DIPL.-ING. E. GRAALFS · DIPL.-ING. W. WEHNERT
HAMBURG-MÜNCHEN

2239307

ZUSTELLUNGSANSCHRIFT: HAMBURG 36 · NEUER WALL 41

TEL. 36 74 28 UND 36 41 15

TELEGR. NEGEDAPATENT HAMBURG

MÜNCHEN 15 · MOZARTSTR. 23

TEL. 5 38 03 86

TELEGR. NEGEDAPATENT MÜNCHEN

Owens-Illinois, Inc.

Toledo, Ohio/USA

HAMBURG, 9. August 1972

Verfahren zur Verstärkung von festen Glasgegenständen
und nach dem Verfahren hergestellte Gegenstände

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Verstärkung von festen Glasgegenständen durch elektrisch bewirkten oder unterstützten Ionenaustausch durch Ersatz der Alkalimetallionen in dem Glas bis zu der gewünschten Tiefe durch Austausch mit Ionen aus einer Quelle von größeren Alkalimetallionen, wie einem Salzschnmelzen-Bad, und durch anschließende Wiederholung des Verfahrens auf der gegenüberliegenden Seite des Glases.

In dem USA-Patent Nr. 3 218 220 (Weber) wird mitgeteilt, daß man, um beide Seiten eines Gegenstandes aus Natron-Glas chemisch zu verstärken oder zu tempern, zunächst die Natriumionen durch Kaliumionen bis zu dem Zweifachen der gewünschten Tiefe ersetzen und dann die Natriumionen in der gegenüberliegenden Oberfläche des Glasgegenstandes

durch Kaliumionen bis zu der gewünschten Tiefe ersetzen muß. Es wird in dem oben erwähnten Patent mitgeteilt, daß die Natriumionen anscheinend von der gegenüberliegenden Oberfläche fortwandern, was den Ersatz der inneren Hälfte der zuerst behandelten Oberfläche zum Ergebnis hat, und daher werden zwei Oberflächenschichten bis zu der gewünschten Tiefe unter Druck stehen.

Es ist Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein einfacheres Verfahren zur Verstärkung der beiden äußeren Oberflächen eines Alkalimetalle enthaltenden Glasgegenstandes zu schaffen; nach der Erfindung werden zunächst in der einen Oberfläche die Ionen durch elektrisch bewirkten Ionenaustausch so ausgetauscht, daß die Alkalimetallionen durch größere Alkalimetallionen bis zu der gewünschten Tiefe ersetzt werden, und anschließend werden in der gegenüberliegenden Oberfläche die Alkalimetallionen gegen größere Alkalimetallionen durch elektrisch bewirkten Ionenaustausch bis zu der gewünschten Tiefe ausgetauscht, so daß es nicht notwendig ist, die Ionen bis zu dem Zweifachen der gewünschten Tiefe auszutauschen, um im wesentlichen gleich tiefe und wesentlich verstärkte Schichten (unter Druckspannung) zu erhalten.

Insbesondere wird durch die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur chemischen Temperung von Natriumionen ent-

haltendem Glas geschaffen, bei welchem (1) zunächst die Natriumionen in der einen Oberfläche gegen Kaliumionen bis zu der gewünschten Tiefe durch elektrisch bewirkten Ionenaustausch ausgetauscht werden, und (2) danach die Natriumionen aus der gegenüberliegenden Oberfläche gegen Kaliumionen bis zu der gleichen Tiefe durch elektrisch bewirkten Ionenaustausch ausgetauscht werden. Die Erfindung schafft ferner die in dieser Weise hergestellten verstärkten Gegenstände.

Diese und andere Ziele der Erfindung werden ferner aus der folgenden Beschreibung und den angefügten Ansprüchen ersichtlich werden.

Allgemein gesagt, schafft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur chemischen Temperung von Glasgegenständen, um wesentlich verstärkte Druckspannungsschichten auf beiden Seiten zu erhalten, indem ein Alkalimetallion in der einen Oberfläche gegen größere Alkalimetallionen bis zu einer gewünschten Tiefe ausgetauscht wird und dann der gleiche Ionenaustausch auf der gegenüberliegenden Oberfläche durch elektrisch bewirkten Ionenaustausch ausgeführt wird, wobei dieser Ionenaustausch bei einer Temperatur unterhalb des Spannungspunktes des Glases ausgeführt wird.

Wie oben bereits ausgeführt wurde, beseitigt das Verfahren der vorliegenden Erfindung die Notwendigkeit, die Ionen in der ersten Austauschoberfläche bis zur zweifachen Tiefe auszutauschen, um einen Gegenstand herzustellen, der in jeder seiner Oberflächen Durchgangsschichten von im wesentlichen gleicher Tiefe aufweist.

Zu den geeigneten Alkalimetall enthaltenden Glaszusammensetzungen für Gegenstände, mit denen das Ionenaustausch-Verfahren entsprechend der vorliegenden Erfindung durchgeführt werden soll, gehören handelsübliche Natron-Kalk-Silikat-Gläser und Borsilikat-Gläser. Handelsübliche Glaszusammensetzungen, die aus dem einen oder anderen Grund normalerweise für den Ionenaustausch wenig geeignet sind, können in hohem Maße durch das nach der vorliegenden Erfindung verwendete elektrisch bewirkte Ionenaustausch-Verfahren verstärkt werden. Die folgenden Natron-Kalk-Silikat-Gläser, Borsilikat-Gläser und Aluminiumsilikat-Gläser sind bevorzugte Zusammensetzungen, in denen die Ionen ohne weiteres in der hier beschriebenen Weise ausgetauscht werden können, um Gegenstände herzustellen, die verstärkt sind und Druckspannungsschichten von im wesentlichen gleicher Tiefe auf beiden Seiten haben:

Glaszusammensetzung
(in Gew.-%)

	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>	<u>5</u>	<u>6</u>	<u>7</u>
SiO ₂	71.20	71.91	67.7	71.8	59.37	60.18	61.3
Al ₂ O ₃	2.21	1.85	2.8	3.0	18.08	18.33	18.6
Na ₂ O	14.20	11.36	15.6	14.6	13.23	11.82	6.2
MgO	0.75	4.20	4.0	10.0	2.04	2.07	2.4
K ₂ O	0.36	0.36	0.6	0.6	3.75	3.80	3.9
Li ₂ O	---	---	---	---	---	---	4.0
B ₂ O ₃	---	---	1.5	---	3.53	3.57	3.6
BaO	---	---	2.0	---	---	---	---
CaO	10.90	10.09	5.6	---	---	0.24	---
Fe ₂ O ₃	0.27	0.03	0.04	---	---	---	---
SO ₃	0.0197	0.2	0.2	---	---	---	---
S ⁼	0.0214	---	---	---	---	---	---
MnO	0.025	---	---	---	---	---	---

Bei dem Verfahren der vorliegenden Erfindung enthält die Glaszusammensetzung wenigstens 1 - 2 Prozent, und, vorzugsweise mindestens über 5 Gewichtsprozent Natriumoxid (Na₂O). Daher können die Alkalimetall-Silikat-Gläser die folgenden Bestandteile, ausgedrückt als Oxide in Gewichtsprozenten, enthalten:

SiO_2	35-88
M_2O	1-48
Al_2O_3	0-40
CaO	0-15
MgO	0-28
BaO	0-15
SrO	0-15
B_2O_3	0-15
ZrO_2	0-25
TiO_2	0-12
SnO_2	0-2
P_2O_5	0-10
As_2O_5	0-3
Sb_2O_5	0-3

M_2O bezieht sich auf den Gesamtgehalt an Alkalimetall-oxid einschließlich wenigstens 1% Natriumoxid.

Der Alkalimetall enthaltende Glasgegenstand kann eine Zusammensetzung wie ein Natron-Kalk-Silikat-Glas oder ein Natron-Borsilikat-Glas haben. Eine Natron-Silikat-Glaszusammensetzung, die MgO und vorzugsweise weniger als 5 Gewichtsprozent Al_2O_3 enthält, ist geeignet, und das folgende ist eine typische Formulierung: Etwa 12 - 20 % Na_2O , wenigstens etwa 5% MgO , 0 bis etwa 5% Al_2O_3 , 0 bis etwa 2% Li_2O , 0 bis etwa 5% K_2O , 0 bis etwa 5% CaO und SiO_2 , wobei Na_2O , MgO , Al_2O_3 und SiO_2 wenigstens 90% der Glasmasse ausmachen. (Angaben immer in Gewichtsprozent).

Die folgenden Beispiele sollen die vorliegende Erfindung veranschaulichen, aber nicht in irgendeiner Weise beschränken.

Beispiel 1

Es wurde eine Reihe von elektrisch unterstützten Ionenaustausch-Vorgängen durchgeführt, indem ein Rohr des Glases, dessen Ionen ausgetauscht werden sollten, mit einem Austauschersalz, nämlich geschmolzenes Kaliumnitrat, gefüllt wurde. Das Rohr wurde in das Salzschnmelzbad eingetaucht, Elektroden (Platin) in das geschmolzene Salz eingesetzt, eine innerhalb und eine außerhalb des Rohres, und ein elektrisches Potential wurde an diese Elektroden angelegt. Da die Salzschnmelze einen niedrigeren spezifischen elektrischen Widerstand als Glas hat, liegt offensichtlich fast der gesamte Potentialabfall am Glas, und somit werden Kaliumionen von der Salzschnmelze in das Glas getrieben. Auf beiden Seiten des Glases wurde Ionenaustausch durchgeführt unter Verwendung einer Temperatur von 427°C in dem geschmolzenen Salz, und einer Stromstärke von 300 mA.

Das Glas hatte etwa folgende Zusammensetzung:

<u>Oxide</u>	<u>Gewichtsteile</u>
SiO ₂	73.3
B ₂ O ₃	9.5
Al ₂ O ₃	6.7
MgO	0.06
H ₂ O	0.6
Na ₂ O	6.5
BaO	2.2
CaO	0.8

409808/0658

In der folgenden Tabelle ist die Zeit angegeben, in der der Ionenaustausch auf der inneren Oberfläche stattfand; anschließend wurde die Polarität vertauscht und der Ionenaustausch in der äußeren Oberfläche durchgeführt.

<u>Zeit (min)</u>	<u>Tiefe des Austausches</u> <u>(Mikron)</u>		<u>Zurückhaltung</u> <u>(mg/0,01")</u>	
	<u>Einzelwerte</u>	<u>Durchschnitts-</u> <u>werte</u>	<u>Einzel-</u> <u>werte</u>	<u>Durchschnitts</u> <u>werte</u>
4 innen	34, 45	40	140, 120	130
außen	39, 45	42	400, 85	240
5 innen	50, 56	53	120, 140	130
außen	56, 56	56	160, 270	215
6 innen	62	--	110	---
außen	50	--	170	---

Die Tiefe des Austausches wurde mit einem petrographischen Mikroskop gemessen, und jede der angegebenen Tiefen ist die Tiefe der beobachtbaren Spannungsschicht, welche sich von der wirklichen Tiefe, bis zu der der Austausch im Glas stattfand, geringfügig unterscheiden mag.

Aus der obigen Tabelle kann ersehen werden, daß, obgleich einige Unterschiede in den Ergebnissen vorhanden sind, signifikante Tiefen des Ionenaustausches auf beiden Seiten des Glasrohres erreicht wurden und daß dieser Ionenaus-

tausch im wesentlichen gleiche Tiefen aufweist.

In den obigen Beispielen können andere als geeignet genannte Gläser (wie Gläser 1-8 einschließlich) für den elektrisch bewirkten Ionenaustausch auf beiden Seiten benutzt werden, ohne daß es notwendig ist, die Ionen auf der ersten Seite bis zur zweifachen Tiefe auszutauschen.

In gleicher Weise können andere Alkalimetallionen, wie Lithium oder Kalium, in dem Glas durch größere Alkalimetallionen wie Natrium, Kalium oder Caesium, ersetzt werden, wobei im wesentlichen äquivalente Ergebnisse zu erzielen sind, mit der Ausnahme, daß aus irgendeinem Grund Lithiumionen nicht durch Natriumionen ersetzt werden können.

Geeignete Salzschnmelzen-Bäder sind Kaliumnitrat oder Gemische von diesem mit anderen Kaliumsalzen, wie Kaliumchlorid oder Kaliumsulfat, die vorzugsweise einen überwiegenden Molprozentsatz von Kaliumnitrat enthalten.

Die Spannung für den elektrisch bewirkten Ionenaustausch liegt im Bereich von 5 bis 300 Volt oder höher, bei einer Stromstärke von etwa 100 bis 400 mA.

Wie in dem vorangegangenen Beispiel angegeben wurde, ergibt die Umkehr des Gleichstromes und eine Zeit von fünf Minuten für den Austausch einen Wechselstrom von niedriger Frequenz. Obwohl Wechselströme sehr vorteilhaft sind, muß die Frequenz des Stromes relativ niedrig sein; es wurde festgestellt, daß ein Strom mit 60 Perioden pro Sekunde eine zu hohe Frequenz hat. Die Ergebnisse der Versuche zeigen, daß eine praktikierbare Frequenz im Bereich von 1 oder 2 bis 5 oder 6 Perioden pro Minute liegt; die obere Grenze liegt bei 12 bis 15 Perioden pro Minute, wobei die genaue Frequenz von der Glaszusammensetzung und den Austauschbedingungen abhängt.

Verwendet man die in dem vorangegangenen Arbeitsbeispiel angegebenen Glaszusammensetzungen, so wird eine Frequenz von ungefähr 2 Perioden pro Minute benutzt, um eine Spannungstiefe von wenigstens 10 Mikron auf jeder Seite des Gegenstandes zu erhalten.

Aus irgendeinem Grund, der anscheinend zur Zeit unbekannt ist, ist ein elektrisch bewirkter Ionenaustausch von Natriumionen gegen Lithiumionen für den Austausch beider Seiten entsprechend der vorliegenden Erfindung nicht anwendbar; es ist notwendig, zunächst auf der ersten Seite

bis zu dem Zweifachen der gewünschten Tiefe auszutauschen, wie es in dem zuvor erwähnten USA-Patent Nr. 3 218 220 (Weber) angegeben wurde. Somit unterscheidet sich der elektrisch bewirkte Ionenaustausch von Kaliumionen gegen Natrium- oder Lithiumionen sehr von dem Austausch von Natrium- gegen Lithiumionen.

Es versteht sich, daß verschiedene Modifikationen der vorliegenden Erfindung möglich sind, ohne den Rahmen der Erfindung zu verlassen.

P a t e n t a n s p r ü c h e :

1. Verfahren zur Verstärkung von festen, Alkalimetalle enthaltenden Glasgegenständen, wobei die Alkalimetalle ein nicht über 23 liegendes Atomgewicht haben, gekennzeichnet durch folgende Schritte:

(1) Ersatz der Alkalimetallionen in dem Glas durch größere Alkalimetallionen durch elektrisch angetriebenen Ionenaustausch bei einer Temperatur unterhalb des Spannungspunktes (strain point) des Glases an der einen Oberfläche bis zu einer gewünschten Tiefe durch Behandlung der einen Oberfläche mit einem Austauscher-Medium, das ein Salz eines Alkalimetalls mit größeren Ionen enthält, wobei der Ersatz durch Ziehen eines Stromes in derjenigen Richtung ausgelöst wird, die erforderlich ist, um die größeren Alkalimetallionen von dem Austauscher-Medium in die Oberfläche des Glases zu befördern, und

(2) Ersatz von Alkalimetallionen in dem Glas an der entgegengesetzten Oberfläche durch größere Alkalimetallionen durch elektrisch angetriebenen Ionenaustausch durch Behandlung dieser entgegengesetzten Oberfläche mit dem Salz des Alkalimetalls bei einer Temperatur unterhalb des Spannungspunktes (strain point) des Glases, um eine Tiefe

des Ersatzes der besagten Alkalimetallionen sicherzustellen, die im wesentlichen die gleiche für beide Seiten ist, wobei der Ersatz durch Ziehen eines Stromes in diejenige Richtung ausgelöst wird, die erforderlich ist, um die größeren Alkalimetallionen von dem Ionenaustauscher-Medium in die Oberfläche des Glases zu befördern, wobei ferner die größeren Alkalimetallionen ein Atomgewicht von wenigstens 39 haben, und wobei der elektrisch bewirkte Ionenaustausch der Schritte (1) und (2) mit einem Wechselstrom von etwa 1 bis 15 Perioden pro Minute bei einer Spannung von etwa 5 bis 300 Volt und einem Strom von etwa 100 bis 400 mA erfolgt und der Strom von einer Größe und Dauer ist, die ausreicht, um die größeren Alkalimetallionen in die Oberfläche des Glases bis zu der gewünschten Tiefe zu befördern.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Glas ein Soda-Kalk-Silikat-Glas ist.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Alkalimetallionen Natriumionen sind.
4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Alkalimetallionen Natriumionen und die größeren Alkalimetallionen Kaliumionen sind.

2239307

5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der elektrisch angetriebene Ionenaustausch mit einer Frequenz von ungefähr 2 bis 5 Perioden pro Minute und einem Strom von ungefähr 300 mA durchgeführt wird.
6. Glasgegenstand mit verbesserter Festigkeit, dadurch gekennzeichnet, daß er nach dem im Anspruch 1 definierten Verfahren hergestellt ist.
7. Verfahren zur Verstärkung eines Alkalimetalle enthaltenden Glases nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß ein elektrischer Strom durch das Glas und einen Elektrolyten geleitet wird, um die Alkalimetallionen in der Oberflächenschicht des Glases zu ersetzen, während die Temperatur des Glases unterhalb dessen Spannungspunkt (strain point) gehalten wird, um dadurch die Oberfläche unter Druckspannung zu setzen, und daß die Schritte (1) und (2) über etwa gleich lange Zeiten durchgeführt werden.
8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß der Strom etwa 300 mA beträgt und daß die Glaszusammensetzung die folgenden Bestandteile enthält (in ungefähren Gewichtsteilen):

409808/0658

2239307

<u>Bestandteile:</u>	<u>Gewichtsteile:</u>
SiO_2	73.3
B_2O_3	9.5
Al_2O_3	6.7
MgO	0,06
K_2O	0.6
Na_2O	6.5
BaO	2.2
CaO	0.8

9. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Glas ein Silikat-Glas ist, und daß der Gesamtgehalt an Alkalimetalloxiden ungefähr 1 bis 48 Gewichtsprozent beträgt.

10. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Glas die folgende Zusammensetzung in Gewichtsprozenten hat:

SiO_2	35-88
M_2O	1-48
Al_2O_3	0-40
CaO	0-15
MgO	0-28
BaO	0-15
SrO	0-15
B_2O_3	0-15
ZrO_2	0-25
TiO_2	0-12
SnO_2	0-2

409808/0658

P_2O_5	0-10	2239307
As_2O_5	0-3	
Sb_2O_5	0-3	

wobei M_2O den Gesamtgehalt an Metalloxiden darstellt.

11. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Glas die folgende Zusammensetzung in Gewichtsteilen hat:

SiO_2	73.3
B_2O_3	9.5
Al_2O_3	6.7
MgO	0.06
K_2O	0.6
Na_2O	6.5
BaO	2.2
CaO	0.8

12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß das Alkalimetall im Glas Natrium und das größere Alkalimetallion Kalium ist.
13. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Alkalimetall im Glas Lithium und das größere Alkalimetallion Kalium ist.

2239307

14. Verfahren zur Verstärkung eines festen, Alkalimetall enthaltenden Glasgegenstandes, dadurch gekennzeichnet, daß das Alkalimetall ein Atomgewicht hat, das nicht größer als 23 ist, und daß das Verfahren folgende Schritte aufweist:

(1) Ersatz der Alkalimetallionen in dem Glas durch elektrisch angetriebenen Ionenaustausch der Alkalimetallionen in einer Oberfläche bis zu einer gewünschten Tiefe durch größere Alkalimetallionen, indem das Glas mit einer Quelle von größeren Ionen in Kontakt gebracht wird und ein Stromfluß in derjenigen Richtung veranlaßt wird, die erforderlich ist, um die größeren Ionen von der Quelle in die Oberfläche zu befördern, wobei der Strom von einer Größe und Dauer ist, die ausreichen aber nicht größer sind als notwendig, um die größeren Alkalimetallionen in die Oberfläche des Glases bis zu der gewünschten Tiefe zu befördern, und

(2) Veranlassen eines Stromflusses in derjenigen Richtung, die erforderlich ist, um die größeren Ionen von der Ionenquelle in die entgegengesetzte Oberfläche des Glases zu befördern, wobei dieser

2239307

Strom von einer Größe und Dauer ist, die ausreichen aber nicht größer sind als notwendig, um die größeren Alkalimetallionen in die entgegengesetzte Oberfläche bis zu der gewünschten Tiefe zu befördern.

15. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß der Strom eine Frequenz von etwa 2 bis 5 Perioden pro Minute und eine Stromstärke von ungefähr 300 mA hat.

16. Verfahren nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß die gewünschte Austauschtiefe auf beiden Seiten des Glases etwa gleich ist.

DR. ING. H. NEGENDANK · DIPL.-ING. H. HAUCK · DIPL.-PHYS. W. SCHMITZ
DIPL.-ING. E. GRAALFS · DIPL.-ING. W. WEHNERT
HAMBURG-MÜNCHEN

ZUSTELLUNGSANSCHRIFT: HAMBURG 36 · NEUER WALL 41

TEL. 36 74 28 UND 36 41 15

TELEGR. NEGEDAPATENT HAMBURG

MÜNCHEN 15 · MOZARTSTR. 23

TEL. 5 38 05 86

TELEGR. NEGEDAPATENT MÜNCHEN

Owens-Illinois, Inc.

Toledo, Ohio/USA

HAMBURG, 9. August 1972

Verfahren zur Verstärkung von festen Glasgegenständen
und nach dem Verfahren hergestellte Gegenstände

Zusammenfassung der Erfindung:

Feste, Alkalimetalle enthaltende Glasgegenstände werden auf beiden Oberflächen verstärkt durch Ersatz der Alkalimetallionen zunächst in der einen Oberfläche bis zu der gewünschten Tiefe durch größere Alkalimetallionen durch elektrisch bewirkten Ionenaustausch und anschließend durch Ersatz von Alkalimetallionen in der gegenüberliegenden Oberfläche bis zu der gewünschten Tiefe durch größere Alkalimetallionen. Der Ionenaustausch in der ersten Oberfläche braucht nicht bis zu dem Zweifachen der gewünschten Tiefe durchgeführt zu werden, und die auf diese Weise erhaltenen Gegenstände sind als verstärkte Behälter und Rohre mit Vorteil verwendbar.